

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2008-535950

(P2008-535950A)

(43) 公表日 平成20年9月4日 (2008. 9. 4)

| | | |
|-------------------------------------|----------------|-------------|
| (51) Int. Cl. | F I | テーマコード (参考) |
| C08F 14/18 (2006.01) | C08F 14/18 | 2H025 |
| G03F 7/038 (2006.01) | G03F 7/038 503 | 2H090 |
| H01L 51/50 (2006.01) | H05B 33/14 A | 3K107 |
| H05B 33/04 (2006.01) | H05B 33/04 | 4J100 |
| H05B 33/22 (2006.01) | H05B 33/22 Z | |
| 審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 18 頁) 最終頁に続く | | |

| | | | |
|---------------|------------------------------|----------|-----------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2008-501061 (P2008-501061) | (71) 出願人 | 390023674 |
| (86) (22) 出願日 | 平成18年3月11日 (2006. 3. 11) | | イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・ |
| (85) 翻訳文提出日 | 平成19年11月5日 (2007. 11. 5) | | アンド・カンパニー |
| (86) 国際出願番号 | PCT/US2006/009050 | | E. I. DU PONT DE NEMO |
| (87) 国際公開番号 | W02006/099380 | | URS AND COMPANY |
| (87) 国際公開日 | 平成18年9月21日 (2006. 9. 21) | | アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ |
| (31) 優先権主張番号 | 60/660, 661 | | ントン、マーケット・ストリート 100 |
| (32) 優先日 | 平成17年3月11日 (2005. 3. 11) | | 7 |
| (33) 優先権主張国 | 米国 (US) | (74) 代理人 | 110000741 |
| | | | 特許業務法人小田島特許事務所 |
| | | (74) 代理人 | 100060782 |
| | | | 弁理士 小田島 平吉 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光画像形成可能な熱硬化性フッ素化レジスト

(57) 【要約】

本発明は、光画像形成可能であり、そして低誘電性材料として機能するフッ素化熱硬化性組成物を提供する。かかる低誘電性材料は、液晶ディスプレイ、エレクトロルミネセントディスプレイ、発光ダイオードおよび半導体製造において不動態化レジスト層として有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a. テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、パーフルオロ - (2, 2 - ジメチル - 1, 3 - ジオキソール)、パーフルオロ - (2 - メチレン - 4 - メチル - 1, 3 - ジオキソラン)、 $\text{CF}_2 = \text{CF} \text{O} (\text{CF}_2)_t \text{CF} = \text{CF}_2$ (ここで、 t は 1 または 2 である)、および $\text{R}_f'' \text{O} \text{CF} = \text{CF}_2$ (式中、 R_f'' は 1 ~ 10 個の炭素原子のフルオロアルキル基である) よりなる群から選択されるフルオロ - オレフィンから誘導される繰り返し単位、

b. 酸触媒開環重合によって架橋することができる少なくとも 1 つの架橋性官能基、 R を含んでなる繰り返し単位、ならびに

c. 少なくとも 1 つの保護された酸官能基を含んでなる繰り返し単位
を含んでなるポリマー組成物。

10

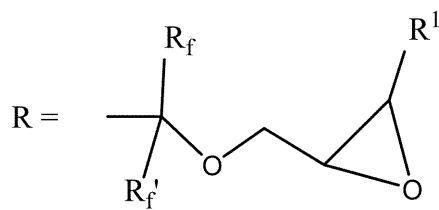
【請求項 2】

少なくとも 1 つの架橋性官能基を含んでなる前記繰り返し単位がグリシジルアクリレートから誘導される、請求項 1 に記載のポリマー組成物。

【請求項 3】

前記架橋性官能基、 R が次の構造

【化 1】



20

(式中、 R_1 は H または $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ アルキルであり、そして R_f および R_f' は独立して 1 ~ 10 個の炭素原子の部分または完全フッ素化アルキル基であるか、または一緒になって $(\text{CF}_2)_n$ (式中、 n は 2 ~ 10 である) である) を有する、請求項 1 に記載のポリマー組成物。

30

【請求項 4】

保護された酸官能基を含んでなる前記繰り返し単位がアクリレートモノマー、 $\text{CH}_2 = \text{CR}^2 \text{CO}_2 \text{R}^3$ (式中、 R^2 は H、F、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ アルキルまたはヒドロキシアルキルであり、そして R^3 は酸保護基である) から誘導される、請求項 1 に記載のポリマー。

【請求項 5】

R^3 が置換または非置換の第三アルキルまたは環式アルキル基である、請求項 5 に記載のポリマー。

【請求項 6】

R_f および R_f' がトリフルオロメチルである、請求項 4 に記載のポリマー。

40

【請求項 7】

a. テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、パーフルオロ - (2, 2 - ジメチル - 1, 3 - ジオキソール)、パーフルオロ - (2 - メチレン - 4 - メチル - 1, 3 - ジオキソラン)、 $\text{CF}_2 = \text{CF} \text{O} (\text{CF}_2)_t \text{CF} = \text{CF}_2$ (ここで、 t は 1 または 2 である)、および $\text{R}_f'' \text{O} \text{CF} = \text{CF}_2$ (式中、 R_f'' は 1 ~ 10 個の炭素原子のフルオロアルキル基である) から選択されるフルオロ - オレフィンから誘導される繰り返し単位、

b. 酸触媒開環重合によって架橋することができる少なくとも 1 つの官能基を含んでなる繰り返し単位、

50

- c . 少なくとも 1 つの保護された酸官能基を含んでなる繰り返し単位、ならびに
- d . 光酸発生剤

を含んでなる光画像形成可能な組成物。

【請求項 8】

a . テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、パーフルオロ - (2 , 2 - ジメチル - 1 , 3 - ジオキソール)、パーフルオロ - (2 - メチレン - 4 - メチル - 1 , 3 - ジオキソラン)、 $\text{CF}_2 = \text{CF} \text{O} (\text{CF}_2)_t \text{CF} = \text{CF}_2$ (ここで、 t は 1 または 2 である)、および $\text{R}_f'' \text{OCF} = \text{CF}_2$ (式中、 R_f'' は 1 ~ 10 個の炭素原子のフルオロアルキル基である) から選択されるフルオロ - オレフィンから誘導される繰り返し単位、

b . 酸触媒開環重合によって架橋することができる少なくとも 1 つの官能基を含んでなる繰り返し単位、

- c . 少なくとも 1 つの保護された酸官能基を含んでなる繰り返し単位、ならびに
- d . 酸触媒

を含んでなる熱硬化性組成物。

【請求項 9】

前記酸触媒が光酸発生剤から発生する、請求項 8 に記載の熱硬化性組成物。

【請求項 10】

請求項 8 または 9 に記載の熱硬化性組成物を加熱する工程を含んでなる熱硬化方法。

【請求項 11】

請求項 10 に記載の方法によって製造される熱硬化生成物。

【請求項 12】

請求項 11 に記載の熱硬化生成物を含んでなるフィルムまたは物品。

【請求項 13】

誘電性が 3 . 0 未満である、請求項 11 に記載の熱硬化生成物。

【請求項 14】

シリコンウェハおよび請求項 11 に記載の熱硬化生成物を含んでなる物品。

【請求項 15】

請求項 14 に記載の物品を含んでなる電子デバイス。

【請求項 16】

a . テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、パーフルオロ - (2 , 2 - ジメチル - 1 , 3 - ジオキソール)、パーフルオロ - (2 - メチレン - 4 - メチル - 1 , 3 - ジオキソラン)、 $\text{CF}_2 = \text{CF} \text{O} (\text{CF}_2)_t \text{CF} = \text{CF}_2$ (ここで、 t は 1 または 2 である)、および $\text{R}_f'' \text{OCF} = \text{CF}_2$ (式中、 R_f'' は 1 ~ 10 個の炭素原子のフルオロアルキル基である) から選択されるフルオロ - オレフィンから誘導される繰り返し単位、

b . 酸触媒開環重合によって架橋することができる少なくとも 1 つの官能基を含んでなる繰り返し単位、

- c . 少なくとも 1 つの保護された酸官能基を含んでなる繰り返し単位、ならびに
- d . 光酸発生剤

を含んでなる光画像形成可能なおよび熱硬化性の組成物。

【請求項 17】

請求項 1、7、8、または 16 のいずれか一項に記載の組成物を含んでなる有機発光ダイオード。

【請求項 18】

請求項 1、7、8、または 16 のいずれか一項に記載の組成物を含んでなる液晶ディスプレイ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

20

30

40

50

本発明は、感光性でもあり、低誘電性材料として有用でもある熱硬化性ポリマーに関する。これらのポリマーは、液晶ディスプレイ（LCD）、発光ダイオード（LED）ディスプレイおよび有機エレクトロルミネセントディスプレイ（OLED）をはじめとする、様々な電子デバイスおよびディスプレイでのおよび半導体用の不動態化層として特に有用である。

【背景技術】

【0002】

LCD技術でのような半導体の製造は一般にフォトリソグラフィー法であり、同法ではレジスト材料の溶液が基材の一面に薄いコーティングとして塗布され、溶媒を除去するために加熱され、次にその後像様に、典型的にはマスクを通して電磁放射線に露光される。フォトレジストの露光区域は、標準方法によって三次元画像へ次に現像することができる潜像をパターン化するために化学的におよび／または物理的に転換される。現像後に残るレジストフィルムは保護マスクとして役立ち、レジスト画像がエッチングまたは類似の方法によって基材上へ転写されることを可能にする。典型的には、残存レジストフィルムはエッチング工程後にはぎ取られ、所望の回路の画像を基材に残す。該方法は、他の蒸着法と一緒に、三次元半導体デバイスを製造するために多数回繰り返されてもよい。不動態化層はしばしば、半導体デバイスの回路部品を湿気および汚染物質から保護するために付けられる。

10

【0003】

LCDで有用であることに加えて、不動態化層はまた有機エレクトロルミネセントディスプレイ（OLED）などの用途でも有用であるかもしれない。OLEDで、導電性の透明な陽極層、ホール注入層、ホール輸送層、有機エレクトロルミネセント層、電子輸送層および陰極層は、ガラス、石英などのような、透明な基材上に逐次積み重ねられる。有機材料は酸化、湿気および汚染物質に敏感であるので、OLEDはまた不動態化層を必要とする。参照により本明細書に援用される特許文献1を参照されたい。

20

【0004】

発光ダイオード（LED）は、電子がn型材料からp型材料へのフォワードバイアス接合を横断するp-n接合デバイスである。電子-ホール再結合プロセスは、エレクトロルミネセンスによって可視部に幾つかの光子を生み出し、それによって露光半導体表面は次に光を発することができる。不動態化層はまたLEDにも使用される。それらの両方とも参照により本明細書に援用される、特許文献2および非特許文献1を参照されたい。

30

【0005】

ハードコートとも呼ばれる、二酸化ケイ素または窒化ケイ素をベースとする不動態化層が表面をカバーし、そして絶縁するために蒸着されてもよい。非特許文献2および特許文献3を参照されたい。不動態化層は、ゲート電極をカバーするときには「ゲート絶縁フィルム」、またはケイ素層をカバーするときには「チャネル保護フィルム」と様々に称されるかもしれない。不動態化層は、ゲートおよびチャネルを湿気、汚染物質および／または機械的損傷から保護する。しかしながら、かかるハードコートは適用するのが困難で、高価であり、典型的には高真空設備および蒸着法を必要とする。

40

【0006】

不動態化コーティングとして使用されてもよいフォトレジスト組成物用の様々な共重合体製品は非特許文献3に記載されてきた。一般に、フォトレジスト組成物は、光活性であってもよいフィルム形成ポリマー、および1つもしくはそれ以上の光活性成分を含む、光酸発生剤などの感光性組成物を含んでなってもよい。電磁放射線、例えば、可視（VIS）および紫外（UV）光への露光時に、共重合体の光活性成分は、非特許文献3（上記を参照）に記載されているように、レオロジー状態、溶解性、表面特性、屈折率および色などを含む、フォトレジスト組成物の様々な電磁、物理的または化学的特性を変えることができる。

【0007】

幾つかの用途では、不動態化層中の（サブミクロン・レベルでの）非常に細かい特徴を

50

画像形成することができることが望ましいであろう。これは、遠または極端UV範囲の電磁放射線およびかかる波長での使用に好適であるフォトレジスト組成物の使用を必要とする。伝統的な芳香族ベースのフォトレジスト材料の不透明性は、特に、単層スキームで、193nmおよびより短い波長でのそれらの使用を排除する。

【0008】

脂肪族ポリマーおよび溶解抑制剤をベースとする材料などの、193nmで画像形成するのに好適な幾つかのフォトレジスト組成物は公知である。例えば、193nmでの半導体の画像形成に有用なシクロオレフィン/無水マレイン酸交互共重合体を含んでなるフォトレジスト組成物を開示する、非特許文献4、非特許文献5、非特許文献6、および非特許文献7を参照されたい。193nmレジストに焦点を合わせている、非特許文献8、非特許文献9、および非特許文献10もまた参照されたい。157nmでの光学リソグラフィのために、ポリマーへのフッ素の組み入れが好適に透明なレジスト材料を提供し始めた。非特許文献11を参照されたい。

10

【0009】

フォトレジスト層はエッチングプロセス中にそれらの保護的な役割を果たした後に典型的には除去されるが、不動態化層は半導体またはディスプレイデバイスの永久的な部品になる。こういう訳で、不動態化層に使用される材料は、機械的に頑丈であり、そして良好な電気絶縁性を持たなければならない。

【0010】

【特許文献1】米国特許出願公開第2003/0003225号明細書

20

【特許文献2】米国特許出願公開第2004/021415号明細書

【特許文献3】米国特許出願公開第2003/143319号明細書

【非特許文献1】コー、S (Kho, S) ら著、JAP J APPL PHYS, PART 2: LETTERS 41 (2002)、1336 - 1338 ページ

【非特許文献2】 hong、WS (Hong, WS) ら著、MAT. RES. SOC. SYMP. PROC. 762 (2003)、265 - 270 ページ

【非特許文献3】 トンプソン、LF (Thompson, LF)、ウィルソン、CG (Willson, CG)、ボウデン、MJ (Bowden, MJ) 著、「マイクロリソグラフィ入門 (INTRODUCTION TO MICROLITHOGRAPHY)」、第2版、ワシントン、DC (Washington, DC)、米国化学会 (American Chemical Society)、1994年

30

【非特許文献4】 ミーグレイ、RP (Meagley, RP) ら著、CHEM. COMM. (1999)、1587 ページ

【非特許文献5】 ホーリハン、FM (Houlihan, FM) ら著、MACROMOLECULES 30 (1997)、6517 - 6534 ページ

【非特許文献6】 ワロー、T (Wallow, T) ら著、SPIE 2724 (1997)、355 - 364 ページ

【非特許文献7】 ホーリハン、FM ら著、J. PHOTOPOLYMER SCI. & TECHNOL. 10 (3) (1997)、511 - 520 ページ

【非特許文献8】 オコロアンヤンウ、O (Okoroanyanwu, O) ら著、SPIE 3049 (1997)、92 - 103 ページ

40

【非特許文献9】 アレン、R (Allen, R) ら著、SPIE 2724、334 - 343 ページ

【非特許文献10】 ニー、J (Niu, J)、フレチェット、J (Frechet, J) 著、ANGEW. CHEM. INT. ED. 37 (5) (1998)、667 - 670 ページ

【非特許文献11】 ブロドスキー (Brodsky) ら著、J. VASC. SCI. TECHNOL. B 18 (2000)、3396 ページ

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

50

【 0 0 1 1 】

様々なディスプレイおよび他の電子デバイスの製造のために、特に多層スキームで、可視部（例えば、約 400 ~ 900 nm）での高い透明性および他の有益な特性を有する、356 nm もしくはそれより短い波長での使用のためのフォトリソストおよび不動態化層として役立つ組成物に対するニーズが依然としてある。特に、不動態化レジスト組成物は、光画像形成可能であり、熱硬化性であり、そして絶縁を確実にする低誘電率を有するべきである。光画像形成能力はレジストにパターン化能力を与え、熱硬化能力は頑丈さを提供し、そしてレジストに導電性層間で保持誘電性層として機能させる。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 2 】

10

本発明は、熱硬化能力および低誘電性絶縁能力と共に光画像形成能力の複合特性を有するレジスト組成物用の基礎原料として役立つことができるポリマーを提供する。本発明はまた、この複合特性を有するレジスト組成物を提供する。

【 0 0 1 3 】

本発明の第 1 態様は

a. テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、パーフルオロ - (2, 2 - ジメチル - 1, 3 - ジオキソール)、パーフルオロ - (2 - メチレン - 4 - メチル - 1, 3 - ジオキソラン)、 $CF_2 = C F O (C F_2)_t C F = C F_2$ （ここで、 t は 1 または 2 である）、および $R_f'' O C F = C F_2$ （式中、 R_f'' は 1 ~ 10 個の炭素原子のフルオロアルキル基である）よりなる群から選択されるフルオロ - オレフィンから誘導される繰り返し単位、

20

b. 酸触媒開環重合によって架橋することができる少なくとも 1 つの架橋性官能基、 R を含んでなる繰り返し単位、ならびに

c. 少なくとも 1 つの保護された酸官能基を含んでなる繰り返し単位
を含んでなるポリマー組成物を提供する。

【 0 0 1 4 】

架橋性官能基は望ましくは酸触媒開環重合によって架橋することができる。

【 0 0 1 5 】

第 2 態様は、

a. テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、パーフルオロ - (2, 2 - ジメチル - 1, 3 - ジオキソール)、パーフルオロ - (2 - メチレン - 4 - メチル - 1, 3 - ジオキソラン)、 $CF_2 = C F O (C F_2)_t C F = C F_2$ （ここで、 t は 1 または 2 である）、および $R_f'' O C F = C F_2$ （式中、 R_f'' は 1 ~ 10 個の炭素原子のフルオロアルキル基である）から選択されるフルオロ - オレフィンから誘導される繰り返し単位、

30

b. 少なくとも 1 つの架橋性官能基を含んでなる繰り返し単位、

c. 少なくとも 1 つの保護された酸官能基を含んでなる繰り返し単位、ならびに

d. 光活性成分

を含んでなる光画像形成可能な組成物を提供する。

【 0 0 1 6 】

40

別の態様は、本発明のポリマー組成物および酸触媒または光酸発生剤を含んでなる熱硬化性組成物を提供する。

【 0 0 1 7 】

さらなる態様は、本発明のポリマー組成物または熱硬化性組成物を含んでなるフィルムおよび物品を提供する。

【 0 0 1 8 】

別の態様は、本発明の熱硬化性組成物を加熱する工程、または熱硬化性組成物を光に露光させて酸を光化学的に発生させる工程を含んでなる熱硬化方法を提供する。熱硬化方法によって製造されるフィルムまたは物品もまた提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

50

【0019】

本発明を詳細に説明する前に、本発明は次の模範的な実施形態に限定されず、様々な態様で具象化されることが理解されるべきである。模範的な実施形態は、本発明の開示を完全なものにするために、および本発明の範囲の理解を当業者に与えるために提供される。本明細書および特許請求の範囲で、単数形「ア(a)」、「アン(an)」および「ザ(the)」には、文脈において明らかに別段の指示がない限り複数の指示物(reference)が含まれる。

【0020】

定義

下記の定義が本特許請求の範囲のおよび本明細書の解釈に適用される：

10

本明細書で用いるところでは、「酸触媒」は、マイクロリソグラフィ用途向けの本質的にすべての化学増幅型レジストシステムのための基礎原料を形成する化学反応に関する。これらの反応は一般に、架橋(光重合)反応か脱保護反応かのどちらかとして分類される。

【0021】

本明細書で用いるところでは、「から誘導される」は、別の、例えば、それが製造された当該化合物に類似の構造基を含有する有機化合物からの一有機物質の製造に関する。

【0022】

本明細書で用いるところでは、「保護された酸官能基」は、フッ素化アルコール基および/または他の酸基がこの保護された形態にある間その酸性を示すことから防ぐ官能基(すなわち、保護された基)を意味する。例示的な一例として、第三ブチル基は第三ブチルエステルで保護基であり、この保護基は遊離酸を保護する。脱保護(遊離酸への保護された酸の転化)を受けると、エステルは相当する酸に転化される。

20

【0023】

本明細書で用いるところでは、「光画像形成可能な」は、放射線によってポリマーの溶解性を変える組成物に関する。本明細書で用いるところでは、「光酸発生剤」は、吸収された光エネルギー、UVまたは可視光をプロトンの形態で化学エネルギーへ変換するために調合物に特に添加される化合物を意味する。

【0024】

本明細書で用いるところでは、「光活性な」は、化学線に応答して反応するレジスト材料の成分に関する。この成分に対する別の用語は増感剤である。それは、レジストにその現像液耐性および放射線吸収性を与える増感剤である。

30

【0025】

本明細書で用いるところでは、「ポリマー」には、用語「共重合体」が含まれ、これらの2つの用語は本明細書では、文脈が指示するときは同じ意味で用いられてもよい。

【0026】

すべての他の用語は、下記：ウェブスターの第三新国際大辞典(WEBSTER'S THIRD NEW INTERNATIONAL DICTIONARY, Unabridged)、マサチューセッツ州スプリングフィールド(Springfield, MA)、メリアム・ウェブスター社(Merriam-Webster)、1993年；リス、RJ(Lewis, RJ)著、ホーレーの縮合化学辞典(HAWLEY'S CONDENSED CHEMICAL DICTIONARY)、第14版、ニューヨーク州ニューヨーク、ジョンワイリーアンドサン社(John Wiley & Sons)、2001年；およびトンブソン、LF、ウィルソン、CG、ボウデン、MJ著、マイクロリソグラフィ入門、第2版、ワシントン、DC、米国化学会、1994年の参照により定義される。

40

【0027】

本発明はフッ素化ポリマーを提供する、すなわち、ポリマーは、フルオロ-オレフィンから誘導される少なくとも1つの繰り返し単位、酸触媒開環重合によって架橋することができる少なくとも1つの官能単位、および少なくとも1つの保護された酸官能基を有する

50

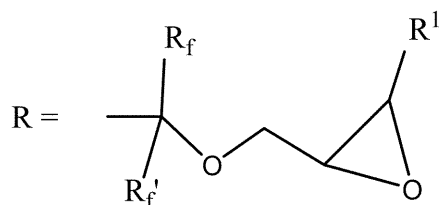
少なくとも1つの繰り返し単位を含んでなる。酸触媒開環重合によって架橋することができる好ましい官能基には、グリシジル基を含有するものが含まれる。例えば、ポリマーはグリシジリアクリレートから誘導される繰り返し単位を含有することができる。

【0028】

本発明ポリマーは、次の構造

【0029】

【化1】



10

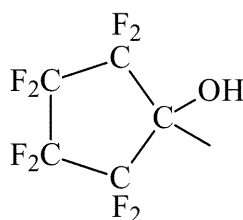
【0030】

を有する官能基、Rを含有する化合物から誘導される繰り返し単位を含んでなってもよい。R₁はHまたはC₁～C₃アルキル、好ましくはHである。この官能基はまた、部分または完全フッ素化アルキル基であり得る、R_fおよびR_f'で示されるフルオロアルキル基を含有する。R_fおよびR_f'は独立して、1～10個の炭素原子の同じまたは異なるフルオロアルキル基である。あるいはまた、それらは一緒になってもよく、そしてnが2～10である(CF₂)_nである。用語「一緒になつて」は、R_fおよびR_f'が別個の分離したフッ素化アルキルではないこと、しかし一緒にそれらが5員環のケースで下に例示されるような環構造を形成していることを示す。

20

【0031】

【化2】



30

【0032】

好ましくは、R_fおよびR_f'は独立して1～5個の炭素原子のパーフルオロアルキル基、最も好ましくはトリフルオロメチル(CF₃)である。このタイプの繰り返し単位は一般に、フルオロアルコールの適切なエポキシド、例えば、エピクロロヒドリンとの反応によって相当するフルオロアルコールから誘導される。

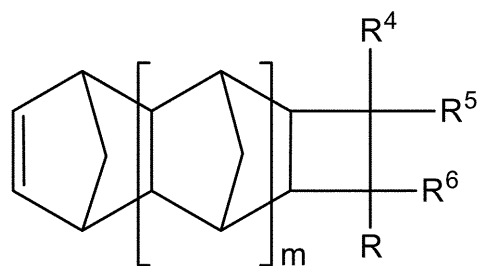
40

【0033】

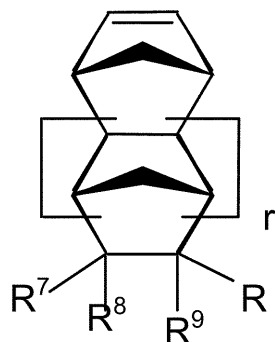
本発明ポリマーの1つもしくはそれ以上の繰り返し単位は環式または多環式であってもよい。好適な多環式繰り返し単位には、

【0034】

【化 3】



または



10

20

【 0 0 3 5 】

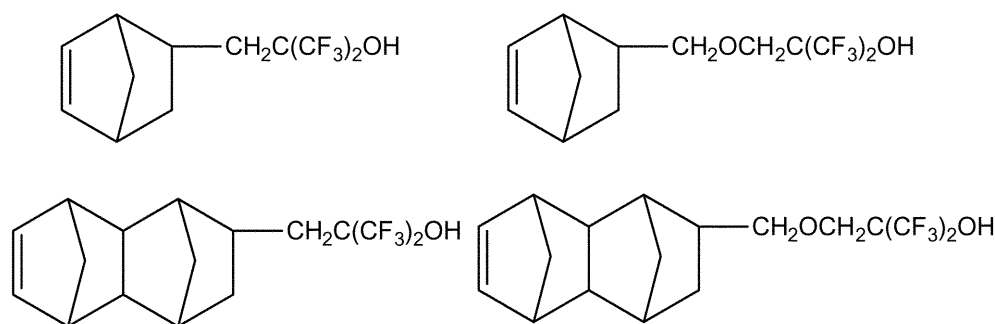
(式中、 m および r は0、1、または2であり、 $R^4 \sim R^9$ は独立してH；場合によりハロゲンもしくはエーテル酸素で置換された $C_1 \sim C_{10}$ アルキルまたはアルコキシであり、 R は上に定義されたようなものである) から誘導されるものが含まれる。

【 0 0 3 6 】

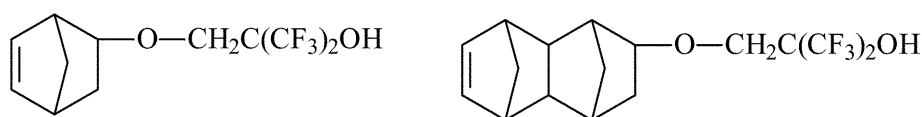
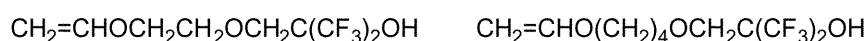
好適なフルオロアルコールの幾つかの例示的な、しかし非限定的な例が下に提示される：

【 0 0 3 7 】

【化 4】



10



20

【0038】

ポリマーはさらに、アクリレートモノマー、 $\text{CH}_2=\text{CR}^2\text{CO}_2\text{R}^3$ （ここで、 R^2 はH、F、 $\text{C}_1\sim\text{C}_3$ アルキルまたはヒドロキシアルキルであり、 R^3 は酸保護基である）から誘導される繰り返し単位を含んでなってもよい。好適な R^3 基には、置換および非置換の第三および環式アルキル基が含まれる。好適な CO_2R^3 エステル基には、A) 第三級陽イオンを形成する、またはそれに転位することができるエステル、B) ラクトンのエステル、C) アセタールエステル、D) 環式ケトンエステル、E) 環式エーテルエステル、およびF) MEE MA（メトキシエトキシエチルメタクリレート）などの、隣接基関与のために容易に加水分解できるエステルが含まれるが、それらに限定されない。カテゴリ-A) 中の幾つかの具体的な例は、t-ブチルエステル、2-メチル-2-アダマンチルエステル、およびイソボルニルエステルである。本発明での使用に好ましいポリマーは、例えば、約10,000およびそれ以上の、連鎖資格(chain entit lement)のそれより上の分子量を有する。

30

【0039】

ポリマー組成物はまた、2~20個の炭素原子のフルオロオレフィンから誘導される繰り返し単位を含んでなることもできる。代表的なフルオロオレフィンには、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、パーフルオロ-(2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール)、パーフルオロ-(2-メチレン-4-メチル-1,3-ジオキソラン)、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_t\text{CF}=\text{CF}_2$ （ここで、tは1または2である）、および $\text{R}_f-\text{OCF}=\text{CF}_2$ （式中、 R_f は1~10個の炭素原子のフルオロアルキル基である）が含まれるが、それらに限定されない。好ましいフルオロオレフィンにはテトラフルオロエチレンである。

40

【0040】

本発明はまた、本発明ポリマーおよび下記の少なくとも1つの光活性成分(PAC)を含んでなる光画像形成可能な組成物を提供する。

【0041】

重合方法

本発明ポリマーの好ましい製造方法はラジカル付加重合である。バルク重合または溶液

50

重合が用いられてもよい。ジ - (4 - 第三ブチルシクロヘキシル) ペルオキシ - ジカーボネートなどの、任意の好適な重合開始剤が適切な条件下に使用されてもよい。重合圧力は約 50 ~ 約 10,000 psig、好ましくは約 200 ~ 約 1,000 psig の範囲であつてもよい。重合温度は約 30 ~ 約 120、好ましくは約 40 ~ 約 80 の範囲であつてもよい。好適な溶媒には、1,1,2 - トリクロロフルオロエタンと 1,1,1,3,3 - ペンタフルオロブタンなどの非クロロフルオロカーボンとが含まれる。

【0042】

重合方法はさらにセミ - バッチ合成によって増進されてもよい。かかる合成で、モノマー混合物の一部が反応容器に入れられ、次に少しずつまたは連続的に残りのモノマーおよび開始剤が重合プロセスの全体にわたって容器に加えられる。

10

【0043】

本明細書に開示されるポリマー組成物中のフッ素含有繰り返し単位の存在は、可視および UV - A 領域での光の高い透過率をポリマーに提供することができる。ポリマー中のフッ素の存在は、ポリマーの誘電率を下げる傾向があり、それは幾つかの用途向けに、特に、導電層間の誘電性材料としてのシリコンウェハ回路部品での光画像形成可能なポリマーの使用を促進するために望ましい特性である。

【0044】

光活性成分 (P A C)

ポリマーは、共重合体を少なくとも 1 つの光活性成分 (P A C)、化学線への露光時に酸が塩基かのどちらかをもたらし化合物と組み合わせることによって光画像形成可能にすることができる。酸が化学線への露光時に生み出される場合、P A C は光酸発生剤 (P A G) と称される。塩基が化学線への露光時に生み出される場合、P A C は光塩基発生剤 (P B G) と称される。幾つかの好適な光酸発生剤は、参照により本明細書に援用される、国際公開第 00 / 66575 号パンフレットに開示されている。

20

【0045】

溶解抑制剤および添加剤

様々な溶解抑制剤 (D I) を、本明細書に開示される共重合体から誘導される光画像形成可能な組成物に添加することができる。理想的には、溶解抑制剤と添加剤との混合物は、得られる組成物に溶解抑制だけでなく、耐プラズマエッチ性、および所望の付着挙動をも与えるようにデザインされる / 選ばれるべきである。幾つかの溶解抑制化合物はまた、レジスト組成物で可塑剤としても役立つ。幾つかの好適な溶解抑制剤は、参照により本明細書に援用される、米国特許第 6,653,419 号明細書に開示されている。

30

【0046】

ポジティブ - ワーキングおよびネガティブ - ワーキングフォトレジスト

本明細書に開示されるポリマーから誘導される光画像形成可能な組成物は、フルオロポリマー中の成分の選択、任意の溶解抑制剤および架橋剤の存在または不存在、ならびに現像に使用される溶媒の選択に依存して、ポジティブ - ワーキングかネガティブ - ワーキングかのどちらかであることができる。これらの成分のすべての選択は十分に当業者の技能内である。

40

【0047】

他の成分

ポリマー組成物は追加の任意の成分を含有することができる。任意の成分の例には、解像度エンハンサー、接着促進剤、残渣低減剤、コーティング助剤、可塑剤、および T_g (ガラス転移温度) 改質剤が挙げられるが、それらに限定されない。これらの追加の成分の選択もまた十分に当業者の技能内である。

【0048】

熱硬化性ポリマーの硬化

熱硬化性ポリマーの硬化は、酸触媒反応、マイクロリソグラフィ用途向けの化学増幅レジストシステムの基礎をなす基本的反応によって成し遂げられる。これらの反応は一般に、架橋 (光重合) か脱保護かのどちらかとして分類される。脱保護反応は、フェノール基

50

またはペンダントカルボン酸基などの酸性官能性のマスクを外すために用いられ、こうしてポジティブ・ワーキングレジスト用途と結び付く。一方、酸触媒ポリマー架橋および光重合反応はネガティブ・ワーキングレジストシステムで用いられる。

【0049】

熱硬化性ポリマーは、酸触媒開環重合によるペンダント架橋性基の架橋によって硬化させることができ、開環重合では必要な酸は本発明ポリマー組成物に添加されるか、好ましくは光酸発生剤を用いて光分解的にまたは熱的に発生させられるかのどちらかである。ペンダント架橋性基と酸に不安定なエステルとの相対的な量は硬化工程中に重要である。

【0050】

現像後に残るフィルムについては、「フラッド」照射、すなわち、マスクを使わない放射線への露光は、強い非求核性酸を発生させる。UV放射後の120℃での第1加熱時に、エステル基は開裂され、遊離カルボン酸になる。あるいはまた、強い非求核性酸は、PAGの熱分解より上に、典型的には180℃より上に加熱することによって発生させることができる。そのとき強い非求核性酸はエポキシドの開環重合を触媒し始めるであろう。開環重合中に、重合と競合する多数の反応が存在するであろう。重要な競合反応は、エポキシドでの遊離カルボン酸のエステル化である。エポキシドでのエステル化による遊離カルボン酸レベルの低下は、より低い誘電率および増加した疎水性の材料につながるであろうと考えられる。このように、エステル化の程度は、硬化ポリマーの疎水性だけでなく誘電特性にも影響を及ぼすであろう。

10

【実施例】

20

【0051】

特に明記しない限り、すべての温度は℃単位であり、すべての質量測定値はグラム単位であり、そしてすべての百分率は重量百分率である。

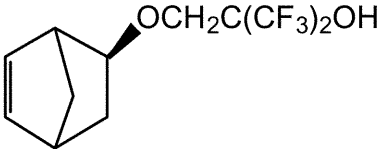
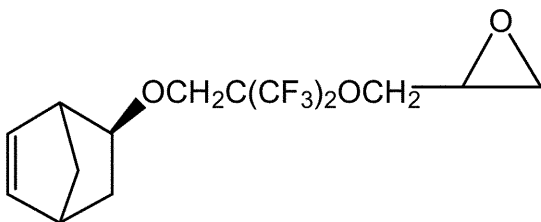
【0052】

化学物質 / モノマーの省略形

次の省略形が本特許請求の範囲および本明細書の解釈に適用される。

【0053】

【表 1】

| | | |
|---------------|--|----|
| DMF | ジメチルホルムアミド | |
| ELD(OELD) | エレクトロルミネセントディスプレイ(有機ELD) | |
| GA | グリシジルアクリレート | |
| | モノマー・ポリマー・アンド・デジャック・ラボス社、 ペンシルバニア州フィースターヴィル (Monomer-Polymer & Dejac Labs, Inc., Feasterville, PA) | |
| LCD | 液晶ディスプレイ | |
| LED(OLED) | 発光ダイオード(有機LED) | 10 |
| NB-F-OH |  | |
| NB-F-O-Gly |  | 20 |
| ソルケイン® 365mfc | 1,1,1,3,3-ペンタフルオロブタン ソルバー・フルオル、独国ハノーバー (Solvay Fluor, Hannover, Germany) | |
| t-BuAc | 第三ブチルアクリレート シグマ・アルドリッチ・ケミカル・カンパニー、ウィスコンシン州 ミルウォーキー (Sigma-Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI) | 30 |
| TFE | テトラフルオロエチレン イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー社、 デラウェア州ウィルミントン (E.I. DuPont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, DE) | |

【0054】

実施例 1

TFE、NB-F-OH、NB-F-O-Gly および t-BuAc のポリマー

モノマー NB-F-O-Gly は、マルノ (Maruno)、ナカムラ (Nakamura)、ムラタ (Murata) (Macromolecules、第 29 巻 (1996 40
)、2006-2010 ページ) によって記載された手順に従って塩基の存在下での NB-F-OH のエピクロロヒドリン (シグマ・アルドリッチ・ケミカル・カンパニー (Sigma-Aldrich Chemical Company) との反応によって製造する。

【0055】

NB-F-OH の合成

機械攪拌機、滴加漏斗および窒素注入口を備えた乾燥した丸底フラスコを窒素で掃引し、19.7 g (0.78 モル) の 95% 水素化ナトリウムおよび 500 mL の無水 DMF を装入する。攪拌混合物を 5 に冷却し、温度が 15 より下に留まるように 80.1 g (0.728 モル) のエキソ-5-ノルボルネン-2-オールを滴加する。生じた混合物 50

を 0.5 時間撈拌する。H F I B O (131 g、0.728 モル) を室温で滴加する。生じた混合物を室温で一晩撈拌する。メタノール (40 mL) を加え、D M F のほとんどを減圧下にロータリーエバポレーターで除去する。残渣を 200 mL の水で処理し、氷酢酸を pH が約 8.0 になるまで加える。水性混合物を 3 × 150 mL のエーテルで抽出する。組み合わせたエーテル抽出物を 3 × 150 mL の水および 150 mL の食塩水で洗淨し、無水硫酸ナトリウム上で乾燥させ、ロータリーエバポレーターでオイルへ濃縮する。0.15 ~ 0.20 トルおよび 30 ~ 60 のポット温度でのクーゲルロール (K u g e l r o h r) 蒸留は所望の生成物を与える。

【 0056 】

ポリマーの合成

おおよそ 270 mL 容量の金属圧力容器に、56.55 g の N B - F - O H、17.3 g の N B - F - O - G l y、0.64 g の第三ブチルアクリレート、および 25 mL のソルケイン (登録商標) 365 を装入する。容器を閉じ、約 - 15 に冷却し、数回窒素で 400 p s i に加圧し、そしてガス抜きをする。反応器内容物を 50 に加熱する。T F E を 340 p s i の圧力まで加え、そして必要に応じて T F E を加えることにより重合の全体にわたって圧力を 340 p s i に維持するように圧力調整器をセットする。ソルケイン (登録商標) 365 m f c で 100 mL に希釈した 66.46 g の N B - F - O H、19.22 g の N B - F - O - G l y および 7.68 g の第三ブチルアクリレートの溶液を、0.10 mL / 分の速度で 12 時間反応器へポンプ送液する。モノマー・フィード溶液と同時に、ソルケイン (登録商標) 365 m f c で 100 mL に希釈した 7.3 g のパーカドックス (P e r k a d o x) (登録商標) 16 N および 60 mL の酢酸メチルの溶液を 2.0 mL / 分の速度で 6 分間、次に 0.1 mL / 分の速度で 8 時間反応器へポンプ送液する。16 時間の反応時間後に、容器を室温に冷却し、1 気圧にガス抜きをする。回収ポリマー溶液を、撈拌しながら過剰のヘキサンにゆっくり加える。沈澱を濾過し、ヘキサンで洗淨し、風乾させる。得られた固体を T H F とソルケイン (登録商標) 365 m f c との混合物に溶解させ、過剰のヘキサンにゆっくり加える。沈澱を濾過し、ヘキサンで洗淨し、真空オープン中で一晩乾燥させてフルオロアルコール基、グリシジル基および第三ブチルエステル基を含んでなるポリマーを与える。

【 0057 】

実施例 2

T F E、N B - F - O H、t - B u A c および G A のポリマー

おおよそ 270 mL 容量の金属圧力容器に、70.33 g の N B - F - O H、0.64 g の t - B u A c、0.32 g の G A および 25 mL のソルケイン (登録商標) 365 を装入する。容器を閉じ、約 - 15 に冷却し、数回窒素で 400 p s i に加圧し、そしてガス抜きをする。反応器内容物を 50 に加熱する。T F E を 340 p s i の圧力まで加え、そして必要に応じて T F E を加えることにより重合の全体にわたって圧力を 340 p s i に維持するように圧力調整器をセットする。ソルケイン (登録商標) 365 m f c で 100 mL に希釈した 80.56 g の N B - F - O H、7.68 g の第三ブチルアクリレートおよび 2.67 g の G A の溶液を、0.10 mL / 分の速度で 12 時間反応器へポンプ送液する。モノマー・フィード溶液と同時に、ソルケイン (登録商標) 365 m f c で 100 mL に希釈した 7.3 g のパーカドックス (登録商標) 16 N および 60 mL の酢酸メチルの溶液を 2.0 mL / 分の速度で 6 分間、次に 0.1 mL / 分の速度で 8 時間反応器へポンプ送液する。16 時間の反応時間後に、容器を室温に冷却し、1 気圧にガス抜きをする。回収ポリマー溶液を、撈拌しながら過剰のヘキサンにゆっくり加える。沈澱を濾過し、ヘキサンで洗淨し、風乾させる。得られた固体を T H F とソルケイン (登録商標) 365 m f c との混合物に溶解させ、過剰のヘキサンにゆっくり加える。沈澱を濾過し、ヘキサンで洗淨し、真空オープン中で一晩乾燥させてフルオロアルコール基、グリシジル基および第三ブチルエステル基を含んでなるポリマーを与える。

【 0058 】

実施例 3

エポキシドの放射線および熱硬化

実施例 1 でのように製造したポリマー (1 . 0 9 7 グラム) 、 0 . 4 8 5 グラムのサイラキュア (C y r a c u r e) (登録商標) U V I - 6 9 7 6 、 および 0 . 0 8 グラムのクァンチキュア (Q u a n t i c u r e) I T X (シグマ - アルドリッチ) を 2 . 5 4 6 グラムのプロピレングリコール - 1 - モノメチルエーテル - 2 - アセテート中の無色透明溶液へ溶解させる。溶液を 3 0 0 0 r p m で基材上へスピンコートして約 1 ミクロン厚さのフィルムを与える。フィルムを次にホットプレート上 9 0 ° で 2 分間乾燥させる。フィルムを、 2 0 ミクロンフォトマスクを用いておおよそ 6 0 0 m J / c m ² の広帯域 UV 光で露光させ、次にホットプレート上 1 2 0 ° で 2 分間熱処理する。画像形成部分を、 A Z 3 0 0 現像液中へ浸漬することによって現像する。残ったフィルムを水で 1 分間リンスし、次に 9 0 ° で 1 分間乾燥させる。このフィルムを、 5 0 ~ 2 0 0 0 m J / c m ² 用の水銀ランプ UV 光でフラッド露光させ、次に 1 2 0 ° で 2 分間熱処理し、引き続きフィルムを 2 5 0 ° で 1 0 0 分間加熱する。フィルムはこの時点で硬化している。

【国際調査報告】

PCT/US2006/009050

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2006/009050

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. G03F7/004 G03F7/038 G03F7/039 C08F214/18 C08F214/26 C08F232/08 G03F7/00 G03F7/095 | | |
|---|---|---|
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) G03F C08F | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched | | |
| Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | EP 0 880 075 A1 (JSR CORP [JP]) 25 November 1998 (1998-11-25) page 10, line 13 - line 17; example 5 | 1-18 |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. | | |
| <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex. | | |
| * Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family | | |
| Date of the actual completion of the international search | | Date of mailing of the international search report |
| 3 September 2007 | | 16/10/2007 |
| Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016 | | Authorized officer 14. 2. 2008 Heywood, Christopher |

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

60800080013



PCT/US2006/009050

21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2006/009050

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP 0880075 | A1 | 25-11-1998 | |
| | | DE 69802038 D1 | 22-11-2001 |
| | | DE 69802038 T2 | 20-06-2002 |
| | | JP 3650985 B2 | 25-05-2005 |
| | | JP 10319593 A | 04-12-1998 |
| | | US 5958648 A | 28-09-1999 |

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
G 0 2 F 1/1333 (2006.01) G 0 2 F 1/1333 5 0 5

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 キム, ヤング・エイチ

アメリカ合衆国デラウェア州 1 9 7 0 7 ホツケシン・パートラムレーンウエスト 4 0 6

Fターム(参考) 2H025 AA13 AA20 AB14 AB16 AC01 AD01 BD23 BD37 BD42 BE00

FA17 FA29 FA30

2H090 HA03 HA04 HB15X HC08 HC11

3K107 AA01 BB01 CC23 DD90 DD97 EE49

4J100 AC26P AL03S AL10R AR11Q AR11R BA02Q BA02R BA03Q BB17Q BB17R

BC54R CA06 CA23 FA03 FA19 JA38